

POLILAKTID KAO KOMPONENTA EKOLOŠKI PRIHVATLJIVIH KOMPOZITNIH MATERIJALA

*Jaroslava Budinski-Simendić¹, Ljiljana Tanasić², Tamara Erceg¹, Ivan Ristić¹,
Dejan Kojić³, Mladen Dugonjić², Nevena Vukić¹*

Izvod: Biodegradabli linearni alifatični termoplastični poliestar poli(L-laktid) (PLA) se dobija iz poljoprivrednih proizvoda kao što su kukuruz ili šećerna repa. Ovaj polimer se intenzivno upotrebljava kao biokompatibilni materijal za primene kao što su hirurški konci, medicinski implantati i sistemi za kontrolisano otpuštanje lekova. Zahvaljujući dobrim mehanickim svojstvima i mogućnostima različitih postupaka prerade, PLA ima ogroman potencijal u tradicionalnim primenama kao što su ambalaža za hranu, industrijska oprema, vlakna i zeleni kompoziti. Cilj ovog rada je bio da se primenom termoplastičnog elastomera modifikuju mehanička svojstva kompozitnih materijala na osnovu različitih tipova PLA (za ekstruziju, za duvane filmove, za biaksijalno orijentisane filmove) i nano čestica silicijum dioksida.

Gljučne reči: biopolimeri, biodegradabilni materijali, kompoziti

Uvod

Briga oko zaštite prirode i očuvanja prirodnih resursa je stimulisala interesovanje za biorazgradive polimere koji se dobijaju iz obnovljivih izvora. Bio-polimeri imaju ekološku pogodnost što mogu da se prirodno razgrade u organska jedinjenja ne oslobađajući pritom nikakve toksične materije. Zbog brige po celokupnu životnu sredinu i poteškoća kod tretmana čvrstog otpada, bio-polimeri i biorazgradivi polimerni materijali mogu biti među najpogodnijim alternativama kod nekih primena. Na Slici 1. je prikazana upotreba PLA kao folija za zagrtanje biljaka. Termin “bio-polimeri” se primenjuje ne samo za polimerne materijale koji se mogu naći u prirodi već i za prirodne supstance koje polimerizacijom daju visokomolekularne materijale hemijskim ili biološkim metodama. Prema tome, bio-polimeri obuhvataju različite sintetičke polimere koji se dobijaju iz obnovljivih izvora, biopolimere (npr. polinukleotide, polisaharide), poliamide, polioksostre, politioestre, polianhidride, poliizoprenoide i polifenole, njihove derivate, kao i njihove smeše i kompozite (Ray i Okamoto, 2003). Argument koji doprinosi primeni obnovljivih izvora je taj što je zagađenje okoline ugljen dioksidom smanjeno prilikom korišćenja bio-polimera. Biorazgradivost je samo jedan od parametara koji utiče na prihvatljivost polimera dobijenih iz bioloških sirovina (Wu i sar. 2015). Održivost, obnovljivost, eko-efikasnost i principi “zelene hemije” su koncepti koji podstiču razvoj procesa kod kojih se minimalno koriste i oslobađaju škodljive supstance i predstavljaju smernice u razvoju biopolimernih materijala. Polimeri ojačani vlaknima biološkog porekla su privukli veliku pažnju poslednjih

¹Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Bulevar Cara Lazara 1, Novi Sad, Srbija (jarka@uns.ac.rs);

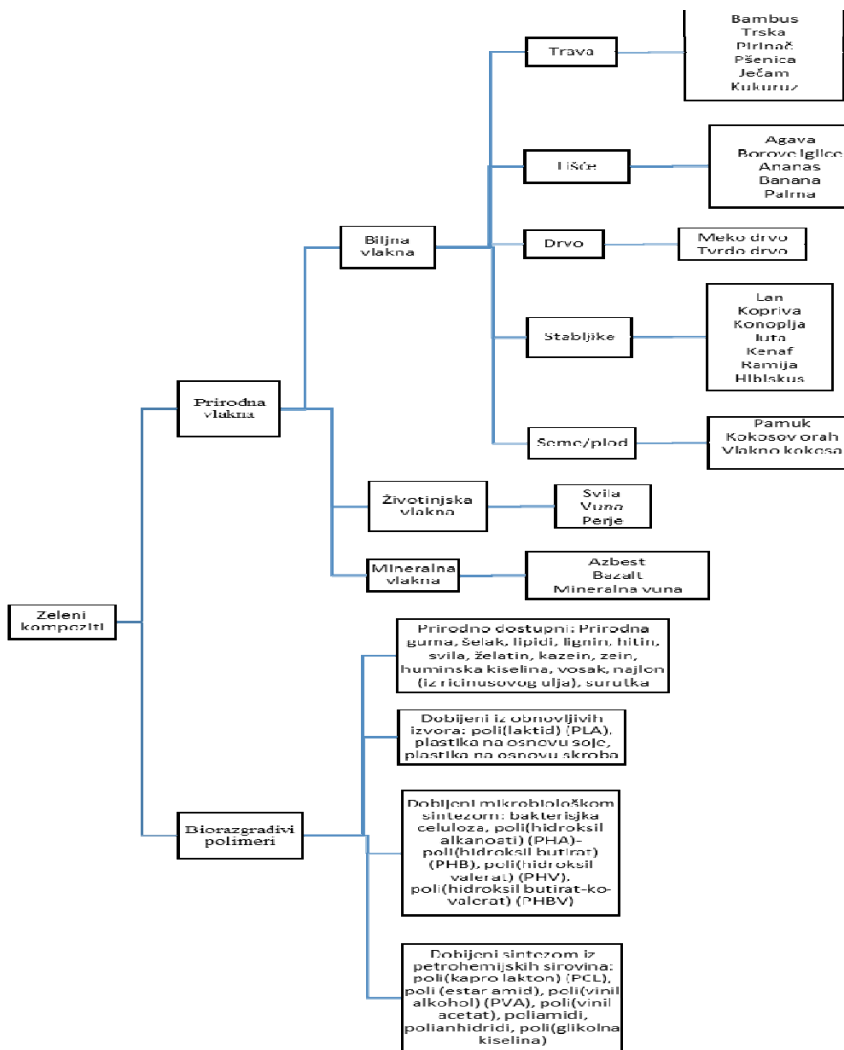
²Visoka poljoprivredna škola studija, Šabac, Srbija;

³Univerzitet za poslovni inženjering i menadžment, Tehnički fakultet, Banja Luka, Republika Srpska, B&H.

godina sa ugla posmatranja zaštite prirodne okoline i smatraju se ekološki prihvatljiva i ekonomična alternativa za staklena vlakna jer su obnovljiva, biodegradabilna, niske cene, male gustine i lako se razdvajaju. Kompoziti ojačani prirodnim vlaknima se primenjuju i u automobilske industriji, kao ambalaža i za delove za elektroniku. Na Slici 2. je prikazana klasifikacija zelenih kompozitnih materija (Wahit i sar., 2012). Kod semikristalnog polilaktida temperatura prelaza u staklasto stanje (T_g) iznosi oko $\sim 58^\circ\text{C}$. Iznad T_g amorfni PLA prelazi iz staklastog u viskoelastično stanje i sa daljim zagrevanjem će se ponašati kao viskozna tečnost. Termoplastični elastomer na osnovu blok kopolimera kao što je poli(stiren-b-butadien-b-stiren) (SBS) može da bude modifikator udarne žilavosti. U čvrstom stanju ovaj polimer može biti semikristalan ili potpuno amorfan u zavisnosti od stereooblika i prethodne termičke obrade. Za amorfni polimer temperatura prelaza u staklasto stanje određuje gornju temperaturu eksploatacije za komercijalne primene. Najveća potencijal primene PLA je u izradi vlakana. Neke od primena uključuju punila za dušeke i jastuke čija su vlakna šuplja, potom vlakna za tkanje tepiha, prediva i predene niti za konfekciju kao i ostala veziva i za proizvodnju filca. PLA može da se prerađuje na standardnoj opremi za pređenje termoplastičnih vlakana, sa radnim temperaturama koje odgovaraju tačkama topljenja kristalnih faza polimera. Cilj ovog rada je bio da se primenom termoplastičnog elastomera poboljšaju svojstva materijala na osnovu biorazgradivog PLA i nano čestica silicijum dioksida.



Slika 1. Prikaz primene PLA za folije za zagrtanje biljaka.
Figure 1. The use of PLA films for vegetable protection.



Slika 2. Klasifikacija načina dobijanja zelenih kompozitnih materijaja.

Figure 2. The classification of green composite materials.

Materijali i metode rada

Korišćeni su triblok kopolimer poli(stiren-b-butadien-b-stiren) (Kraton D-1102AU, Kraton Polymers, $M_w \sim 140000$, 29,5 mas% stirena) i tri tipa PLA (Ingeo 2003D, Ingeo 4032D, Ingeo 7032D, NatureWorks, SAD). Korišćena su dva tipa silicijum dioksida (Aerosil OX50, Aerosil 200F, Evonik Industries). Sirovinski sastav uzoraka je variran tako što je u 50 grama PLA dodavana različita količina SBS (1; 2,5; 5 grama) SBS i

punila (0,5; 1; 2,5 grama). Umešavanje je ostvareno na laboratorijskom uređaju Haake Rheocord na 180 °C u toku 10 minuta. Mehaničke karakteristike uzoraka su ispitivane na laboratorijskoj kidalici Instron 1122. Tehnički podaci korišćenih polimera dati su Tabeli 1., a u Tabelli 2. su prikazana svojstva punila koja su korišćena.

Tabela 1. Tehnički podaci za korišćene polimere.

Table 1. Technical data for used polymers.

| Osobine: | Polimeri | | | |
|------------------------------|--|------------------------------------|----------------------|-------------------------------|
| | PLA 2003D | PLA 4032D | PLA 7032D | SBS D-1102AU |
| Gustina (g/cm ³) | 1,24 | 1,24 | 1,24 | 0,94 |
| MFR (g/10 min) | 6 | 6 | 7 | 6 |
| Tg (°C) | 55 | 55-60 | 55-60 | -90 |
| Tm (°C) | 170 | 155-170 | 170 | / |
| Izgled | Bele, tvrde granule | Bele, tvrde granule | Bele, tvrde granule | Bele, meke granule |
| Načini prerade | Ekstrudiranje filmova, termoformiranje | Ekstrudiranje filmova, izvlačenje. | Oblikovanje duvanjem | Livenje brizganje, ekstruzija |

Tabela 2. Uporedni prikaz svojstava korišćenih nanopunila.

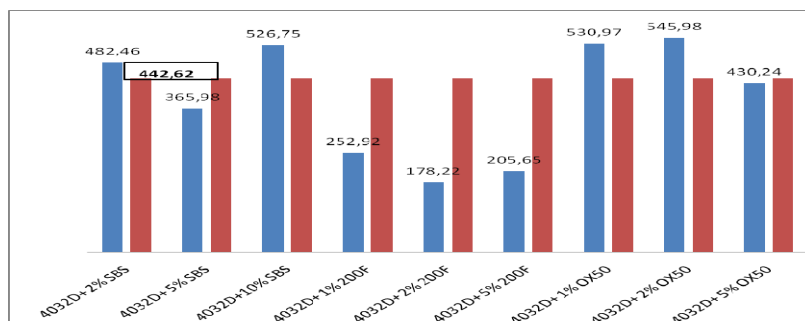
Table 2. Technical data for used nanofillers.

| Nanopunilo | Svojstva | | | |
|---------------|-----------------------|---|--------------------------------------|---------------------------|
| | Veličina čestica (nm) | Specifična površina (m ² /g) | Nasipna gustina (g/dm ³) | Temperatura topljenja (C) |
| AEROSIL® 200F | 12 | 200 ± 25 | 30 | 1700 |
| AEROSIL® OX50 | 40 | 50 ± 15 | 130 | 1700 |

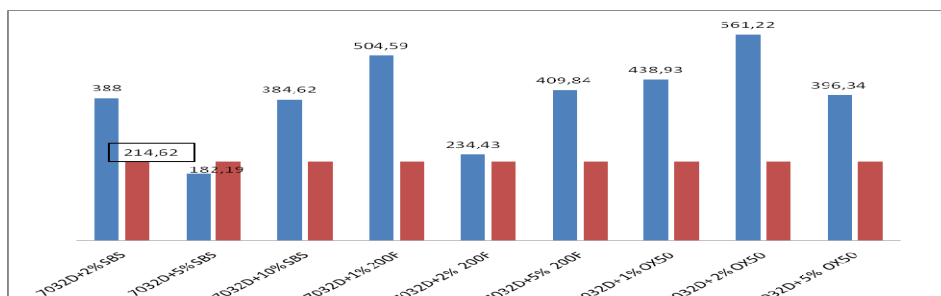
Rezultati istraživanja i diskusija

Poznato je da su krtost PLA kao i relativno visoka temperatura prelaska u staklasto stanje (oko 60°C) velika ograničenja za primenu, te je krutost osnovnih lanaca PLA modifikovana dodavanjem triblok kopolimera. Naime postupak mešanja rastopa sa fleksibilnim polimerima je ekonomski najpovoljniji. Nereaktivnim umešavanjem rastopa PLA sa nanočesticama silicijum dioksida i SBS dobijeni su uzorci biorazgradivih kompozitnih materijala. Sadržaj termoplastičnog elastomera u uzorcima nije prelazio 10 phr jer je to gornja granica koja ne usporava kompostabilnost ili degradabilnost kompozitnog materijala. Uspešnost dobijanja proizvoda na osnovu polilaktida je zavisna od reoloških karakteristika rastopa u postupcima prerade koji su uslovljeni temperaturom i molekulskom masom. Na Slici 3. dat je uporedni prikaz prekidne čvrstoće čistog PLA koji se koristi za biaksijalno orijentisane filmove i njegovih kompozita sa triblok kopolimerom. Na Slici 4. su vrednosti prekidnih čvrstoća materijala na osnovu PLA za duvane filmove. Kod materijala na osnovu PLA Ingeo 7032D ostvareno je povećanje prekidne čvrstoće za 161,5% sa

dotatkom 2phr Aerosil OX50. U industrijskoj praksi mora se imati na umu da željeni efekti dodavanja modifikatora često imaju i negativne posledice. Hemijske interakcije i degradacija mogu se dogoditi usled prisustva aditiva ili reakcija između polimera, što dovodi do obojenja ili smanjenja molekulske mase.



Slika 3. Prekidne čvrstoće uzoraka na osnovu PLA (4032D) modifikovanih sa termoplastičnim elastomerom SBS i nano česticama silicijum dioksida (200F ili OX 50).
 Figure Tensile strength of samples based on PLA (4032D), thermoplastic elastomer SBS and silica nanoparticles (200F, OX 50).



Slika 4. Prikaz prekidnih čvrstoća uzoraka na osnovu PLA (7032D) modifikovanih sa termoplastičnim elastomerom SBS i nano česticama silicijum dioksida (200F, OX 50).
 Figure 4. Tensile strength of samples based on PLA (7032D), thermoplastic elastomer SBS and silica nanoparticles (200F, OX 50).

Zaključak

Kako bi se popravila krtost PLA on je modifikovan dodavanjem termoplastičnog elastomera. Kompoziti polilaktida su dobijeni nereaktivnim mešanjem u laboratorijskom mikseru sa dodatkom triblok kopolimera poli(stiren-b-butadien-b-stirena) i nanočestica silicijum dioksida (veličine primarnih čestica 12 i 40 nm). Ustanovljeno je da se najveći porast prekidne čvrstoće postiže dodatkom punila Aerosil 200F i to za oko 10 procenata. Mehanička svojstva PLA koji se koristi za ekstrudiranje filmova se značajno poboljšavaju dodavnjem termoplastičnog elastomera. Kod

materijala na osnovu PLA koji se koristi za duvane filmove ostvareno je izuzetno povećanje prekidne čvrstoće i to za 161,5% kod uzoraka sa dodatkom 2phr Aerosil OX50 čija je prosečna veličina primarnih čestica 40 nm. Da bi se izbegla hidrolitička razgradnja PLA u toku umešavanja, potrebno je preduzeti predostrožnost kod sušenja polimera pre termičke obrade i prevencije kontakata sa vlagom.

Napomena

Istraživanja u ovom radu deo su multidisciplinarnog projekta (III45022) koji finansira Ministarstvo za obrazovanje i nauku.

Literatura

- Ray S., Okamoto M. (2003) Biodegradable polylactide and its nanocomposites: opening a new dimension for plastics and composites. *Macromolecular Rapid Communications* 24, 815–840.
- Wahit M., Akos N., Laftah W. (2012) Influence of natural fibers on the mechanical properties and biodegradation of poly(lactic acid) and poly(ϵ -caprolactone) composites: A review. *Polymer Composites*, 33, 1045–1053
- Wu C., Wang C., Chen C. (2015) Enhancing the PLA Crystallization Rate and Mechanical Properties by Melt Blending with Poly(styrene-butadiene-styrene) Copolymer, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 54(10) 1043-1050.

POLYLACTIDE AS COMPONENT FOR GREEN COMPOSITES PREPARATION

*Jaroslava Budinski-Simendić, Ljiljana Tanasić, Tamara Erceg, Ivan Ristić,
Dejan Kojić, Mladen Dugonjić, Nevena Vukić*

Abstract: The biodegradable linear aliphatic thermoplastic polyester poly(L-lactide) (PLA) is producible from agricultural products, such as corn. This polymer has been widely used as a biocompatible material for applications in surgical suture, medical implants and controlled drug delivery. Owing to its good mechanical properties and versatile fabrication processes the PLA has tremendous potential in traditional applications such as food packages, industrial devices, fibers, and green composites. The goal of this work was to modify the mechanical properties of composite materials based on different PLA types and silica nanoparticles using thermoplastic elastomer.

Key words biopolymers, biodegradable materials, composites